

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА LECO PEGASUS В СКОРОСТНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.Н.Беляев

Представительство LECO на Урале
620219, Екатеринбург, Красноармейская, 4, офис 804
E-mail: lecoural@etel.ru

Поступила в редакцию 21 мая 2001 г.

Описаны методики анализа воздуха рабочего кабинета и определения фосфорорганических пестицидов в водных образцах с помощью скоростной хромато-масс-спектрометрии. Показаны возможности времяпролетного хромато-масс-спектрометра LECO «PEGASUS» при анализе экологических проб.

1. Введение

Газовая хроматография (ГХ) является одним из самых известных методов многокомпонентного анализа. К основным достоинствам этого метода относят экспрессность, высокую точность и чувствительность, универсальность, возможность проведения качественного и количественного анализа.

В последние годы особенно большое распространение получила хромато-масс-спектрометрия (ХМС), сочетающая эффективный способ разделения смесей – хроматографию, с одним из наиболее информативных методов анализа органических соединений – масс-спектрометрией. Масс-спектрометр (МС) можно рассматривать как один из многочисленных хроматографических детекторов, обладающий очень высокой чувствительностью, селективностью и позволяющий более эффективно, чем другие детекторы, различать определяемые вещества в сложной смеси и определять их на фоне других компонентов [1]. Таким образом регистрируется масс-спектр ионов, полученных в результате ионизации компонента, вышедшего из хроматографа в данный момент времени [2]. ХМС в настоящее время внедрилась практически во все области исследова-

Беляев Сергей Николаевич - менеджер представительства LECO на Урале.
Область научных интересов: масс-спектрометрия.
Автор 4 публикаций

ния органических веществ синтетического и природного происхождения.

2. Принцип действия и характеристики времяпролетного хромато-масс-спектрометра LECO "Pegasus"

На практике применяют различные типы МС: магнитосекторный, квадрупольный, ионная ловушка, времяпролетный (ВП) и др. Рассмотрим принцип действия и достоинства ВП схемы, реализованной в МС LECO "Pegasus".

Выходящий из хроматографической колонки разделенный компонент пробы попадает в область ионизации, где его молекулы бомбардируются электронами с энергией около 70 эВ. Полученные ионы одновременно выталкиваются из ионного источника мощным импульсом напряжения, оказывающим одинаковое воздействие на все заряженные частицы. При этом ионы формируются в пакт, ускоряются и входят в область дрейфа МС, свободную от электростатических и магнитных полей. Так как все ионы приобретают дополнительно одинаковую кинетическую энергию, то более легкие ионы проходят область дрейфа быстрее, чем тяжелые ионы. Поэтому при прохождении области дрейфа группа ионов, име-

ющих различное отношение массы к заряду, разделяется на отдельные составляющие, которые в разное время попадают на детектор [1]. Таким образом масс-спектр ионов, полученных в результате ионизации компонента пробы, вышедшего из хроматографа в данный момент времени [2].

Хроматография является динамическим методом, так как в каждый момент времени состав вещества на выходе колонки будет меняться. Особенно это характерно для высокоскоростной хроматографии, когда длительность стадии выхода одного компонента пробы может быть менее одной секунды. Поэтому очень важен способ получения масс-спектра.

Фундаментальным недостатком МС систем, сканирующих спектр (квадрупольные, магнитосекторные и др. МС), является искажение масс-спектра в процессе измерения вследствие динамического характера протекающих процессов. Максимальная скорость действия сканирующих квадрупольных систем не превышает 30 атомных единиц масс (а.е.м.) в секунду. Но при высокой скорости сканирования в данных МС ограничивается диапазон сканирования масс и приносится в жертву чувствительность определения. Это затрудняет применение квадрупольных МС для высокоскоростной хромато-масс-спектрометрии и требует развития для технологии ГХ-МС, особенно в приложении к экологическим измерениям, более скоростных МС.

3. Применение и возможности LECO "Pegasus"

Практически любая ГХ методика может быть ускорена в 5 – 10 раз с помощью уменьшения длины колонки и большей скорости потока газа-носителя. Это позволяет существенно увеличить скорость анализа. Появление времяпролетных детекторов масс с высокими скоростями сканирования позволяет более точно регистрировать короткие (узкие) хроматографические пики, характерные для современных ускоренных ГХ методов.

Полученные с помощью времяпролетной системы LECO "Pegasus" количественные данные хорошо согласуются с традиционными рутинными методами [3]. Используемые дополнительно к скорости специальные функции программного обеспечения позволяют автоматически находить массовые пики, даже если они находятся ниже базовой линии. Это позволяет обнаруживать и идентифицировать компоненты пробы с очень низкими содержаниями.

Используемый алгоритм восстановления спек-

тра позволяет обрабатывать сигналы от создающих компонентов, часто возникающие при использовании скоростной хромато-масс-спектрометрии, и разделять перекрывающиеся масс-спектры.

3.1. Анализ воздуха офисного кабинета [4]

В [4] описан пример анализ состава воздуха нового кабинета офиса, в котором достаточно заметно чувствовался необычный запах. Необходимо было определить состав компонентов, обеспечивающих этот запах.

Для анализа была с помощью обычного шприца Гамильтона отобрана из воздуха кабинета проба объемом 50 мкл и введена в прибор "Pegasus", представляющий систему газовый хроматограф – времяпролетный масс-спектрометр (ГХ-МС-ВП). Использовали следующие параметры измерения:

Параметры ГХ:

Колонка: J\$W DB-5 MS; 20 м x 0.18 мм x 0.18 мкм.
Температура инжектора: 180 °C.
Разделение потока: 10:1.
Программа нагрева: 30 °C начальная температура, скорость нагрева 60 °C/мин до 240 °C, выдержка 0.3 мин.
Скорость потока: 0.8 мл/мин постоянный поток гелия.

Параметры МС:

Диапазон масс: 35-400 а.е.м.
Скорость сканирования: 30 спектров в секунду.
Температура источника ионов: 170 °C
Общее время измерения: 228 секунд

На рис. 1 приведена обзорная (общая) ионная хроматограмма (ОИХ) изученной пробы воздуха. В масс-спектре виден только четкий пик аргона, поскольку другие главные компоненты воздуха (азот и кислород) не входят в рассматриваемый диапазон масс.

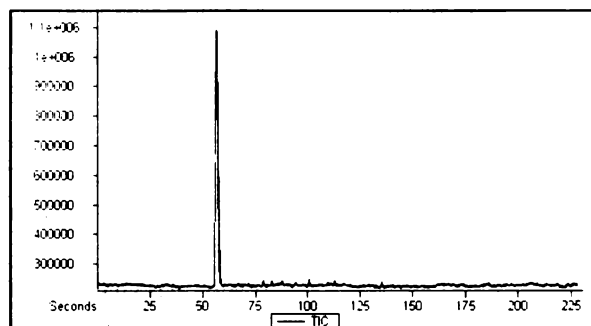


Рис.1. ОИХ образца воздуха кабинета

В образце, на первый взгляд довольно чистом, с использованием алгоритма автоматического обнаружения пиков программного обеспечения обработки данных Pegasus автоматически было найдено большое количество различных микрокомпонентов. Этими загрязнениями главным образом были углеводороды. Хроматограмма с коррекцией фона приведена на рис. 2.

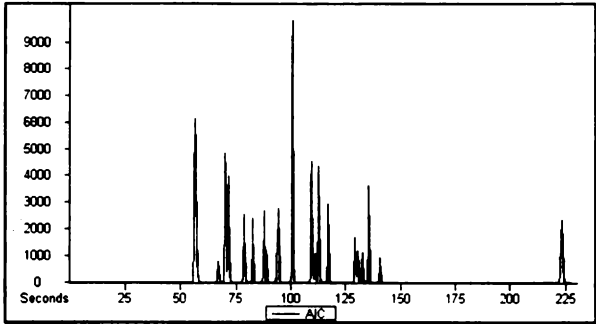


Рис.2. Аналитическая ионная хроматограмма (АИХ) образца офисного кабинета

Всего по масс-спектру было идентифицирован 21 компонент. Один из основных компонентов, которому соответствовал хроматографический пик с временем удерживания приблизительно 100 секунд, был идентифицирован как бутиловый эфир уксусной кислоты. Восстановленный спектр этого компонента и его библиотечный спектр приведены на рис. 3.

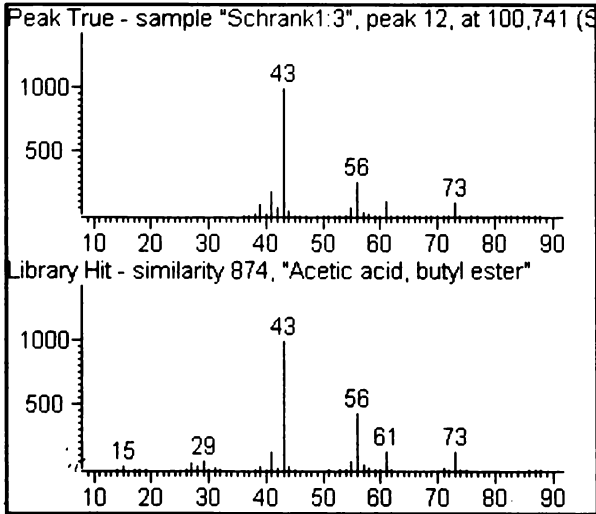


Рис.3. Измеренный и библиотечный масс-спектр бутилового эфира уксусной кислоты

Среди других основных компонентов были идентифицированы циклогексан, гептан, толуол, ксилен, триметилбензен. Полный список обнаруженных веществ приведен в табл. 1.

Некоторые вещества на хроматограмме соэлюировали. Программное обеспечение Pegasus позволило математически разделить спектры на-

кладывающихся веществ и зарегистрировать эти разделенные спектры, как показано на рис. 4.

Таблица 1
Список пиков при измерении воздуха

| Пик | Имя | S/N | Подобие | Время удерж. |
|-----|-----------------------------------|-----|---------|--------------|
| 1 | Аргон | 298 | 919 | 56,541 |
| 2 | Триметилсиланол | 48 | 401 | 66,974 |
| 3 | 2-Бутанон | 80 | 814 | 70,108 |
| 4 | Этантиловая кислота | 150 | 458 | 71,574 |
| 5 | Циклогексан | 125 | 887 | 78,674 |
| 6 | Гептан | 89 | 506 | 82,674 |
| 7 | Метил циклогексан | 102 | 806 | 87,808 |
| 8 | 2,4-диметил валериановый ангидрид | 44 | 661 | 88,808 |
| 9 | 2-метил пропил уксусной кислоты | 72 | 973 | 93,908 |
| 10 | Толуол | 130 | 728 | 94,474 |
| 11 | Бутиловый эфир уксусной кислоты | 365 | 874 | 100,74 |
| 12 | 1-метокси-2-пропил ацетат | 167 | 792 | 109,47 |
| 13 | Этилбензол | 53 | 902 | 111,17 |
| 14 | 1,2-диметил бензол | 217 | 920 | 112,74 |
| 15 | 1,2-диметил бензол | 146 | 845 | 117,14 |
| 16 | 1-этил-4-метил бензол | 83 | 564 | 129,21 |
| 17 | 2,4-Нонадин | 30 | 777 | 129,87 |
| 18 | 1,2,4-триметил бензол | 58 | 558 | 130,61 |
| 19 | 1-этил-2-метил бензол | 55 | 588 | 132,61 |
| 20 | 1,2,3-триметил бензол | 178 | 723 | 135,41 |
| 21 | 2,4-Нонадин | 46 | 545 | 140,57 |
| 22 | Дибутилфталат | 142 | 635 | 223,24 |

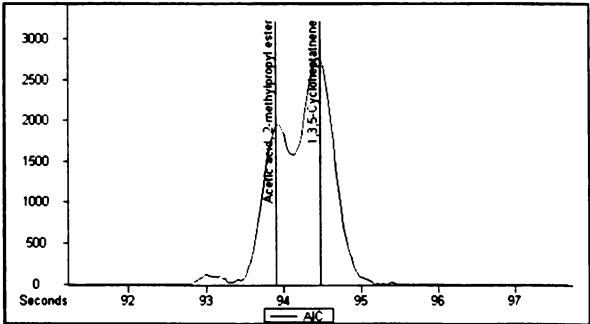


Рис.4. Соэлюирующие вещества и их разделенные спектры

Описанная методика показывает, что "Pegasus" хорошо подходит для анализа состава различных газов и воздуха. Программное обеспечение для обработки данных позволяет не толь-

ко обнаруживать микроконцентрации неизвестных веществ, но также дает возможность разделять накладывающиеся спектры, а затем по этим очищенным спектрам проводить идентификацию индивидуальных веществ с использованием библиотеки спектральных линий. При наличии стандартных образцов для калибровки можно проводить не только качественный, но и количественный анализ.

3.2. Быстрое количественное определение фосфоорганических пестицидов в водных образцах [5]

Определение фосфоорганических пестицидов (ФОП) в водных образцах все еще представляет серьезную проблему. Для достижения требуемых пределов обнаружения 0,1 ppb для питьевой воды, 1-3 ppb для поверхностной воды требуется значительное концентрирование и очень чувствительный детектор. На практике обычно используют капиллярную ГХ, так как применяемые для этого другие распространенные аналитические методы (жидкостная хроматография и УФ спектрофотометрия) не имеют требуемых чувствительности и/или селективности при анализе природных объектов.

Для концентрирования использовали сорбцию ФОП на полимерный сорбент из 50 мл реальной пробы – воды Рейна в районе Лобита, Нидерланды. Вода была предварительно отфильтрована через 0,45 мкм мембранный фильтр. Десорбцию проводили метилацетатом [6].

Параметры ГХ:

Колонка: Chrompack CP-Sil 8; 5 м x 0,1 мм x 0,10 мкм.
Температура инжектора: 300 °С.
Разделение потока: 1:5
Программа нагрева: 50 °С начальная температура, скорость нагрева 50 °С/мин до 320 °С, выдержка 1 мин.
Скорость потока: 1 мл/мин постоянный поток гелия.

Параметры МС:

Диапазон масс: 35-435 а.е.м.
Скорость сканирования: 10-500 спектров в секунду, от 60 до 360 секунд.
Температура источника ионов: 225 °С.
Общее время измерения: 360 секунд

На рис. 5 приведена обзорная (общая) ионная хроматограмма для 500 пг диазина при скорости сканирования 500 и 20 Гц соответственно. Из рисунка видно, что сканирование с частотой 500 Гц вполне возможно. Существенным моментом при

использовании 'Pegasus' является выбор оптимальной скорости сканирования, т.к. ее увеличение приводит к потере чувствительности. Обычно достаточная частота составляет 10 Гц, более высокая частота применяется при регистрации очень узких пиков и для улучшения автоматического восстановления спектра.

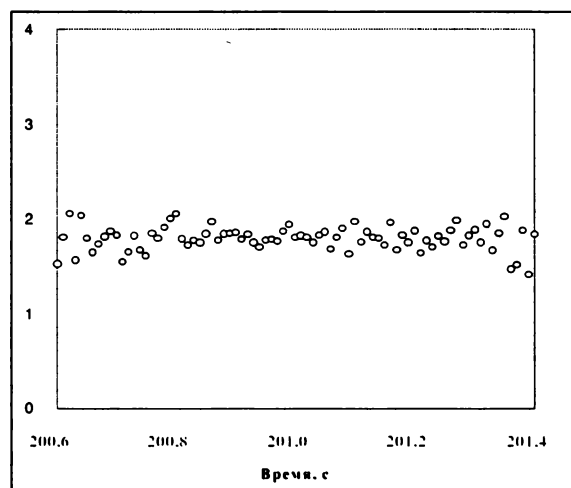


Рис.5. Отношение масс m/z 193 и m/z 137 по профилю пика диазина при 100 Гц

При всех использованных скоростях сканирования (500 – 10 Гц) были получены спектры очень высокого качества. Для иллюстрации на рис.6 приведены соотношения хорошо известных ионов диазина с m/z 193 и m/z 137. По всему профилю пика среднее квадратичное отклонение (СКО) этого отношения составляет менее 6 %. Только при увеличении скорости сканирования более 100 Гц значение СКО увеличивается до 10 %.

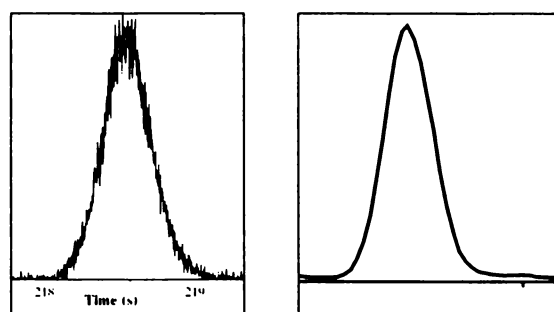


Рис.6. ОИХ 500 пг диазина при 500 и 20 Гц

Очень низкие пределы обнаружения были получены даже при split вводе образца. Возможно дальнейшее снижение пределов обнаружения при вводе большей аликвоты. Линейный калибровочный график был получен в координатах площадь пика – концентрация. Таким образом, все определяемые компоненты могут быть идентифицированы в диапазоне концентраций, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Аналитические данные для ФОП, обнаруженных в пробе с концентрацией 0,03 – 5 мкг/л

| Аналит | Время удерж., с | Масса а.е.м. | Лин. диап., нг/л | Кэфф. коррел. | ПО, нг/л | СКО (n=6), % | |
|-----------------|-----------------|--------------|------------------|---------------|----------|--------------|--------------|
| | | | | | | Время удерж. | Площадь пика |
| Diazinon | 196,6 | 137 | 30-5000 | 0,9999 | 15 | 0,07 | 8 |
| Fenchlorphos | 210,4 | 285 | 30-5000 | 0,9999 | 10 | 0,07 | 9 |
| Fenitrothion | 213,4 | 125 | 30-5000 | 0,9999 | 15 | 0,06 | 8 |
| Malathion | 216,5 | 173 | 30-5000 | 0,9999 | 10 | 0,06 | 9 |
| Chlorpyrifos | 218,6 | 199 | 30-5000 | 0,9999 | 20 | 0,06 | 10 |
| Bromophos | 222,3 | 331 | 30-5000 | 0,9999 | 5 | 0,06 | 11 |
| Bromophos-ethyl | 232,3 | 301 | 70-5000 | 0,9999 | 30 | 0,06 | 11 |
| Azinphos-methyl | 274,8 | 160 | 70-5000 | 0,9999 | 20 | 0,05 | 9 |
| Pyrazophos | 283,0 | 221 | 70-5000 | 0,9999 | 20 | 0,05 | 9 |
| Coumaphos | 290,8 | 226 | 70-5000 | 0,9999 | 30 | 0,05 | 8 |

4. Заключение

Таким образом из приведенных примеров видно, что скоростная ГХ в комбинации с "Pegasus" хорошо подходит для анализа воздуха и воды. при этом весь ГХ анализ осуществляется в течение 5 минут. Программное обеспечение при обработке данных позволяет не только определять заданные компоненты, но также и неизвестные. Благодаря алгоритму восстановления спектра полу-

чено лучшее разделение накладываются пиков и качество спектра, чем в традиционных ГХ-МС методах.

Достигнутые очень низкие пределы обнаружения (абсолютные – менее пг) и линейность калибровочного графика в обычно используемой области позволяет с успехом использовать систему для анализа различных проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия, 1984. 210 с.
2. Трепачев С.А., Беляев С.Н. // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №3. С.252-257.
3. Hirsch R., Ternes T.A., Bobeldijk I., Weck R.A. // APPLICA. 2000. P.19-22.
4. LECO Application Note. Interior air analysis of a new office cabinet. 2000. 3 p.
5. LECO Application Note. Fast quantitative determination of organophosphorus pesticides in water samples. 2000. 3 p.
6. Hankemeier Th., van Leeuwen S.P.J., Vreuls R.J.J., Brinkman U.A.Th. // J. of Chromatography. 1998. V.A811. P.117.

* * * * *